

Abrégé pour FR2547451

The present invention relates to a material having a nonlinear resistance which can be utilised. This material comprises a powder of ground ceramic, based on zinc oxide, uniformly distributed in an insulating matrix serving as binder. It is particularly suitable as a nonlinear electrical resistance in a voltage-grading setup limiting the corona discharges of a cable termination, especially a high-voltage cable termination

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 13 juin 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 14 décembre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ELECTRICITE DE FRANCE, service na-
tional. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Lucien Deschamps et Alain Vicaud.

⑦3 Titulaire(s) :

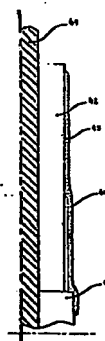
⑦4 Mandataire(s) : Regimbeau, Corre, Martin, Schimpf,
Warcoin, Ahner.

⑤4 Matériau composite à résistance électrique non linéaire, notamment pour la répartition du potentiel dans les
extrémités de câbles.

⑤7 La présente invention se rapporte à un matériau à résis-
tance non linéaire pouvant être appliqué.

Ce matériau comprend une poudre de céramique broyée, à
base d'oxyde de zinc, uniformément répartie dans une matrice
isolante servant de liant.

Il convient particulièrement comme résistance électrique non
linéaire dans un montage répartiteur de tension limitant les
effluves d'une extrémité de câble, notamment en haute ten-
sion.



La présente invention concerne les matériaux à résistance électrique non linéaire du type de ceux qu'on applique sur divers matériels électriques comme répartiteurs de tension.

On sait qu'une résistance électrique non linéaire est une résistance qui varie en fonction de la tension V qui lui est appliquée, de telle sorte que l'intensité I qui la traverse obéisse à la relation $I = K.V^\alpha$, K et α étant des constantes et α étant supérieure à 1.

Ceci correspond à une résistance $\frac{dV}{dI}$ de la forme AV^{-B} , A et B étant des constantes positives.

Ainsi, la valeur de telles résistances non linéaires diminue lorsque la tension qui leur est appliquée augmente. Cette propriété est couramment employée dans la fabrication de dispositifs limiteurs et répartiteurs de tension. Les limiteurs de tension sont des dispositifs tels que les parafoudres placés en parallèle à un transformateur (ou tout autre appareil) et qui le protège contre toute surtension extraordinaire résultant par exemple d'un coup de foudre sur la ligne qui l'alimente.

Tant que la tension au transformateur reste en-dessous d'une valeur déterminée au préalable, le parafoudre agit comme un circuit ouvert. En revanche, dès qu'une tension plus élevée apparaît (même instantanément), comme elle s'applique aussi au parafoudre, ce dernier voit chuter sa résistance (en raison de la propriété de résistance non linéaire) et agit par conséquent en court-circuit qui absorbe la surintensité.

Les répartiteurs de tension sont des dispositifs permettant de prévenir les claquages notamment aux extrémités des câbles électriques qui comportent une âme conductrice centrale, un isolant et un écran extérieur.

On sait qu'à l'arrêt d'écran d'une extrémité de câble les équipotentielles correspondant à une

chute de tension aux abords du câble, de 10%, 20%, 30%,... ne sont pas uniformément réparties dans l'espace et qu'en particulier la distance sur laquelle la chute de tension est de 10% de la tension totale appliquée au système (distance entre les équipotentiellles 0% et 10%) est très faible. Ainsi, le gradient de potentiel ou champ électrique est très élevé dans cette région. Si celui-ci atteint ou dépasse la valeur du champ disruptif dans le milieu ambiant (air en général) ou à la surface de l'isolant qui entoure le câble, des claquages localisés (effluves) apparaissent.

Pour éviter ces claquages, il faut donc supprimer les zones à fort gradient de potentiel, en créant une nouvelle répartition de potentiel telle que les équipotentiellles à la surface de l'isolant correspondant au même pourcentage de chute, soient équidistantes.

On peut rendre linéaire la chute de tension le long de la ligne de fuite en faisant en sorte que la résistivité superficielle de celle-ci dépende de la tension selon la relation $R = AV^{-B}$, où A et B sont des constantes, à l'aide d'un matériau à résistance non linéaire, décrit précédemment, que l'on dispose le long de l'isolant. Ainsi, la résistance décroît quand la tension augmente de telle façon qu'il est possible d'obtenir la distribution voulue. Tout près de l'écran où la chute de tension par unité de longueur est élevée, la résistivité s'abaisse à une valeur si faible que la chute de tension devient à peu près égale à celle de toute autre unité de longueur de la couche de matériau.

Jusqu'à présent, de nombreuses compositions ont été proposées pour des résistances non linéaires selon deux modalités différentes : les matériaux purement minéraux et les matériaux composites à liant organique.

Les matériaux minéraux, qui trouvent leur application préférée comme organe actif de parafoudre,

c'est-à-dire comme résistance électrique non linéaire, sont constitués de céramiques présentant des propriétés de résistance non linéaire et qui affectent la forme de cylindre, de diamètre et d'épaisseur variant de quelques millimètres à quelques dizaines de millimètres.

Les céramiques utilisées pour la constitution de tels matériaux sont habituellement à base de carbure de silicium et sont obtenues par frittage à haute température.

Cependant, il a été montré que l'on pouvait avantageusement remplacer le carbure de silicium par une céramique à base d'oxyde de zinc. Ceci conduit à des valeurs du coefficient α beaucoup plus élevées sur une gamme de courant plus étendue. L'augmentation du coefficient α améliore les propriétés de non linéarité du fait que le courant I et la tension V du matériau sont reliés par la relation $I = KV^\alpha$;

l'élargissement de la gamme de courant où le matériau est non linéaire permet d'étendre la propriété de non linéarité à la haute tension. De plus, les céramiques ainsi obtenues possèdent une grande capacité d'absorption d'énergie et de très bonnes propriétés thermiques.

Ainsi, les meilleures résistances non linéaires du type minéral sont des céramiques à base d'oxyde de zinc (plus des additifs choisis parmi les oxydes ou fluorures de métaux tels que bismuth, cobalt, manganèse...). Ces céramiques sont obtenues par frittage à haute température (800 à 1500°C); leurs compositions exactes ainsi que les valeurs des différents paramètres du processus de frittage sont adaptées aux performances recherchées.

De telles compositions ont été présentées par exemple dans les brevets américains 3 663 458, 3 632 529, 3 936 396, 3 953 373, 4 169 071 et 4 184 984.

Les matériaux composites sont obtenus en mélangeant avec un liant une poudre ayant la propriété de résistance non linéaire, à laquelle peuvent être ajoutés

tés certains additifs tels que: plastifiants, agents à pouvoir collant et auto-amalgamant, antioxydants et charges complémentaires.

5 A partir de ces différents composants,
les matériaux composites sont fabriqués :

- pour les pâtes et les mastics par malaxage,

10 - pour les plastiques par une technique de lit fluidisé (pulvérisation du liant sur des particules en suspension dans un fluide).

Ces matériaux ont fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles :

15 Les poudres utilisées étaient : le carbure de silicium, le carbure de bore, l'amiante, le titanate de baryum, la silice naturelle ou précipitée, les oxydes métalliques tels que l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, la magnésie, l'alumine.

20 Les liants utilisés étaient : des graisses ou des huiles isolantes de la famille des silicones, le caoutchouc naturel, le polychloropropène, le polyisobutylène solide, le caoutchouc butyle, les copolymères éthylène propylène (EPM), ces terpolymères éthylène propylène diène (EPDM) et le caoutchouc de silicone, le polyéthylène, et le polyéthylène réticulé (toutes techniques de réticulation).

25 Les additifs utilisés étaient :

. comme plastifiants : huiles minérales, polyisobutylène liquide, esters d'alcools gras, plastifiants polymères...

30 . comme agents à pouvoir collant et auto-amalgamant : hydrocarbures aromatiques, la collophane, les résines de coumarone-indène, les résines terpéniques...

. comme charges complémentaires : noir de carbone, silice pyrogénée, craie, kaolin.

35 On peut citer comme documents ayant trait

à ces matériaux composites à résistance non linéaire :
les brevets français 1.194.221, 1.260.453, 1.363.222
(ASEA), 2.423.036 (SILEC), allemand 1.079.182 (SIEMENS),
anglais 503.218, ainsi que le rapport CIGRE 21-02 (1978)
de F.H. Kreuger (N.K.F. KABEL).

Ces matériaux composites à résistance non linéaire utilisent habituellement du carbure de silicium comme poudre présentant des propriétés de résistance non linéaire.

Le coefficient de non linéarité obtenu avec ces matériaux ne dépasse guère la valeur de 3 ; $\alpha \leq 3$. Ces performances, suffisantes en moyenne tension, ne sont pas acceptables en haute tension en raison des échauffements excessifs provoqués par les courants traversant le matériau.

La présente invention vise l'obtention d'un nouveau matériau composites à résistance non linéaire, permettant :

- une linéarité plus forte sur une gamme de courants plus élevée ;

- de réaliser des répartiteurs de tension avec un courant plus faible et donc un échauffement moindre. Cette propriété permettra la réalisation de répartiteurs "haute tension" (ce qui est impossible actuellement avec le carbure de silicium).

L'invention repose sur l'observation qu'on peut conserver les excellentes propriétés électriques et thermiques d'une céramique à base d'oxyde de zinc en la broyant, comme poudre de base d'un matériau composite à résistance non linéaire, à condition de respecter des critères de granulométrie et de pourcentage massique de cette poudre par rapport à la masse globale du matériau.

La Demanderesse propose ainsi un nouveau matériau composite à résistance non linéaire caractérisé en ce qu'il incorpore comme poudre de base possédant des

propriétés de résistance non linéaire une poudre de céramique broyée à base d'oxyde zinc totalisant au moins % de la masse globale du matériau et dont les pourcentages de grains ayant un diamètre supérieur à 100 µm est d'au moins 50 %.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description qui va suivre accompagnée de dessins donnés à titre d'exemples non limitatifs, et sur lesquels :

- la figure 1 représente le dispositif utilisé pour effectuer les mesures des caractéristiques de différents échantillons de matériaux à résistance non linéaire ;

- la figure 2 est un graphique champ/densité de courant mettant en évidence l'influence du pourcentage massique de poudre de céramique dans le matériau sur la non linéarité de sa résistance électrique ;

- la figure 3 est un graphique analogue montrant l'influence de la granulométrie de la poudre de céramique sur la non linéarité de la résistance électrique du matériau ;

- la figure 4 représente un montage répartiteur de tension pour une extrémité de câble, utilisant le matériau de la présente invention comme élément à résistance non linéaire.

La poudre de céramique à base d'oxyde de zinc est obtenue à partir d'une pastille en céramique de parafoudre haute tension dont la composition est la suivante :

$\text{Zn O} = 95 \%$ en mole

$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO} + \text{MnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 5 \%$ en mole.

La pastille est broyée à l'aide d'un broyeur planétaire à billes en agate afin d'éviter toute pollution.

La poudre est tamisée pour parvenir à la granulométrie choisie.

Plusieurs échantillons obtenus en mélangeant une poudre de céramique à base d'oxyde de zinc à un terpolymère éthylène propylène diène (EPDM) sont étudiés.

Leurs caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

| N° de l'échantillon | I | II | III | IV | V |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------------|--------------------|
| Granulométrie ϕ (μm) | $\phi < 100$ | $\phi < 100$ | $\phi < 100$ | $100 < \phi < 140$ | $140 < \phi < 200$ |
| o/o massique de poudre | 61 | 73 | 85 | 85 | 85 |

Ces échantillons se présentent sous la forme de plaques carrées d'épaisseur 5 mm environ et de côté 100 mm environ.

Afin d'effectuer les mesures des caractéristiques de ces matériaux, les faces de ces plaques ont été préalablement métallisées. Les mesures de caractéristiques courant-tension ont été réalisées sur des échantillons de forme quasi-circulaire ($\phi = 35$ mm) découpés dans ces plaques.

Ces mesures sont effectuées conformément à la Figure 1.

Les échantillons dont on veut mesurer les caractéristiques (11) sont placés entre deux électrodes en laiton (12) reliées chacune à une borne d'un circuit comportant en série une source de tension continue réglable (13) munie de moyens de lecture de la tension délivrée, et un appareil électromètre (14) permettant la mesure du courant qui circule dans le circuit.

La figure 1 met en évidence l'augmentation de la conductivité électrique en fonction du pourcentage massique de poudre.

La figure 2 montre l'influence de la granu-

lométrie sur la non linéarité du matériau ; en particulier, on constate l'intérêt de ne pas broyer trop finement la céramique pour conserver sa propriété de non linéarité, en tenant compte ainsi des paramètres dimensionnels caractéristiques de la structure interne de la céramique massive.

En effet, comme on le voit sur la figure 2, la non linéarité est meilleure dans l'échantillon N° V que dans l'échantillon N° IV à granulométrie plus fine.

Ainsi, les deux paramètres : "pourcentage massique de poudre" et "granulométrie" jouent un rôle déterminant dans les caractéristiques du matériau à résistance non linéaire précédemment décrit.

Compte tenu de ce qui précède, il est apparu que les compositions utiles devaient respecter les limites inférieures suivantes :

- pourcentage massique de poudre de céramique à base d'oxyde de zinc > 50 %

- granulométrie > 100 μ m

La figure 4 illustre une application préférée et non limitative de l'invention.

Il s'agit de l'utilisation du matériau faisant l'objet de l'invention comme revêtement à résistance non linéaire dans un montage répartiteur de tension à l'extrémité d'un câble, permettant d'éviter la production d'effluves selon une technique déjà connue qui a été présentée dans l'état de la technique antérieure.

Ce revêtement peut être lui-même recouvert ou ne pas l'être, d'une gaine externe isolante réalisée par exemple à l'aide d'un ruban adhésif, d'une gaine rétractable à chaud ou à froid ou d'une gaine élastique.

La figure 3 représente selon une coupe longitudinale un câble comprenant une âme conductrice (41), une enveloppe isolante (42), un écran métallique (43) interrompu de manière à pouvoir dénuder l'enveloppe isolante (42), un semi-conducteur externe (44) et le matériau

constitué de poudre de céramique à base d'oxyde de zinc et d'un liant organique (45) appliqué sur une partie de l'écran métallique (43), sur le semi-conducteur externe (44), ainsi que sur une certaine longueur de la surface dénudée de l'enveloppe isolante (42).

On constate que dans une telle application le matériau à résistance non linéaire (45) selon l'invention donne des résultats supérieurs à ceux de l'art antérieur dans le sens où il permet de réaliser des répartiteurs de tension avec un courant plus faible et donc un échauffement moindre.

Cette propriété permettra la réalisation de répartiteurs "haute tension" notamment pour des niveaux de tension phase-terre supérieurs à 36 KV, ce qui est impossible actuellement avec le matériau dont on dispose.

REVENDEICATIONS

1. Un matériau à résistance non linéaire pouvant être moulé ou enduit, caractérisé en ce qu'il comprend, uniformément répartie dans une matrice isolante composite servant de liant, une poudre de céramique
5 broyée à base d'oxyde de zinc totalisant au moins 50 % de la masse globale du matériau et dont le pourcentage de grains ayant un diamètre supérieur à 100 μ m est d'au moins 50 %.

2. Un matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant est choisi dans le groupe
10 comprenant les graisses ou huiles de la famille des silicones, le caoutchouc naturel, le polychloropropène, le polyisobutylène solide, le caoutchouc butyle, un copolymère éthylène propylène (EPM), un terpolymère éthylène
15 propylène diène (EPDM), le caoutchouc de silicone, le polyéthylène, le polyéthylène réticulé, ou une résine époxyde.

3. Un matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que sa composition comprend des
20 plastifiants, des agents à pouvoir collant et auto-amalgamant, des antioxydants et des charges complémentaires.

4. Un matériau selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel le liant est une pâte ou un mastic, caractérisé en ce qu'il est obtenu par malaxage.

25 5. Un matériau selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le liant est un plastique, caractérisé en ce qu'il est obtenu par une technique de lit fluidisé.

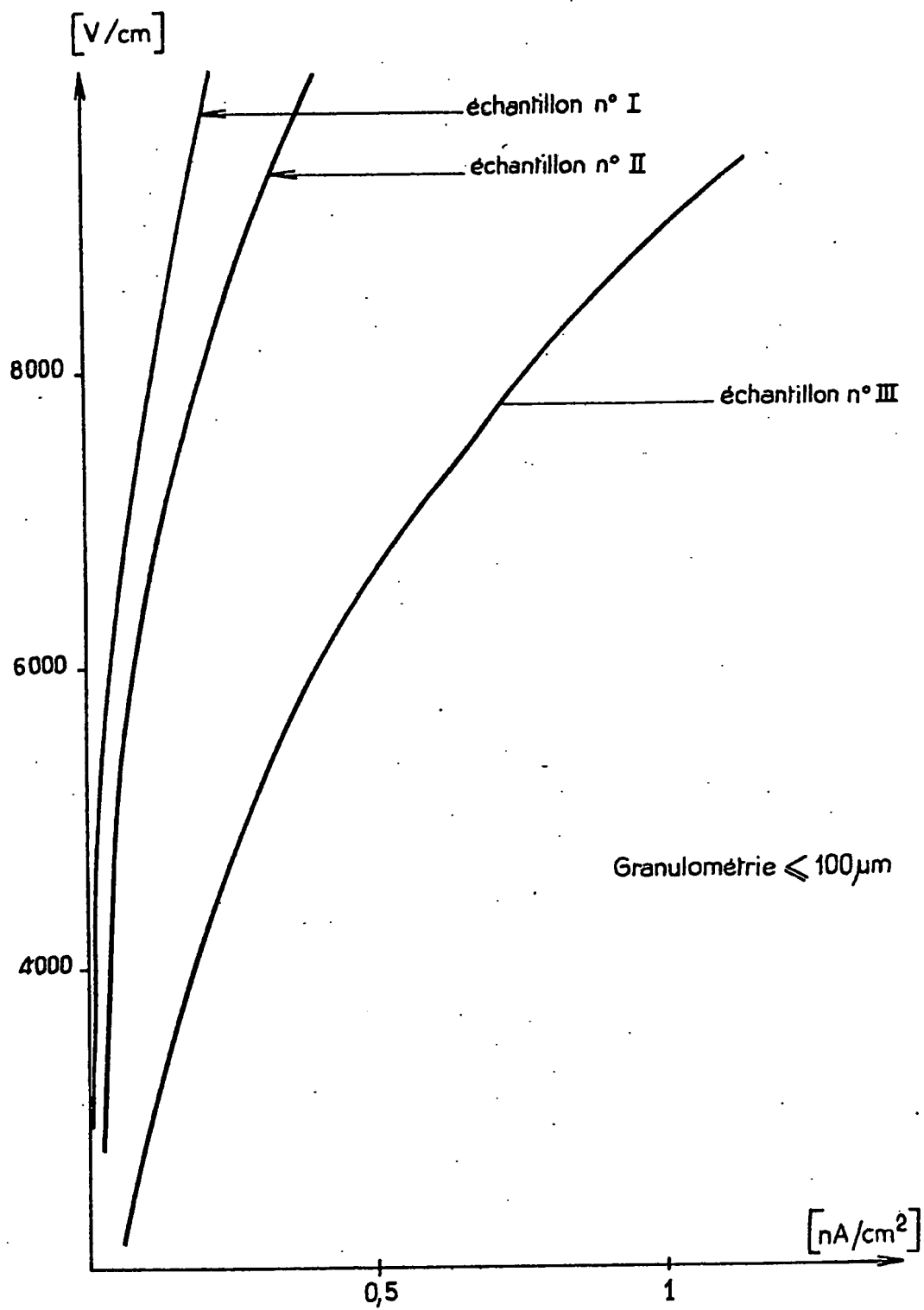
6. Un matériau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la céramique broyée
30 est constituée d'oxyde de zinc plus des additifs choisis parmi les oxydes et les fluorures de métaux.

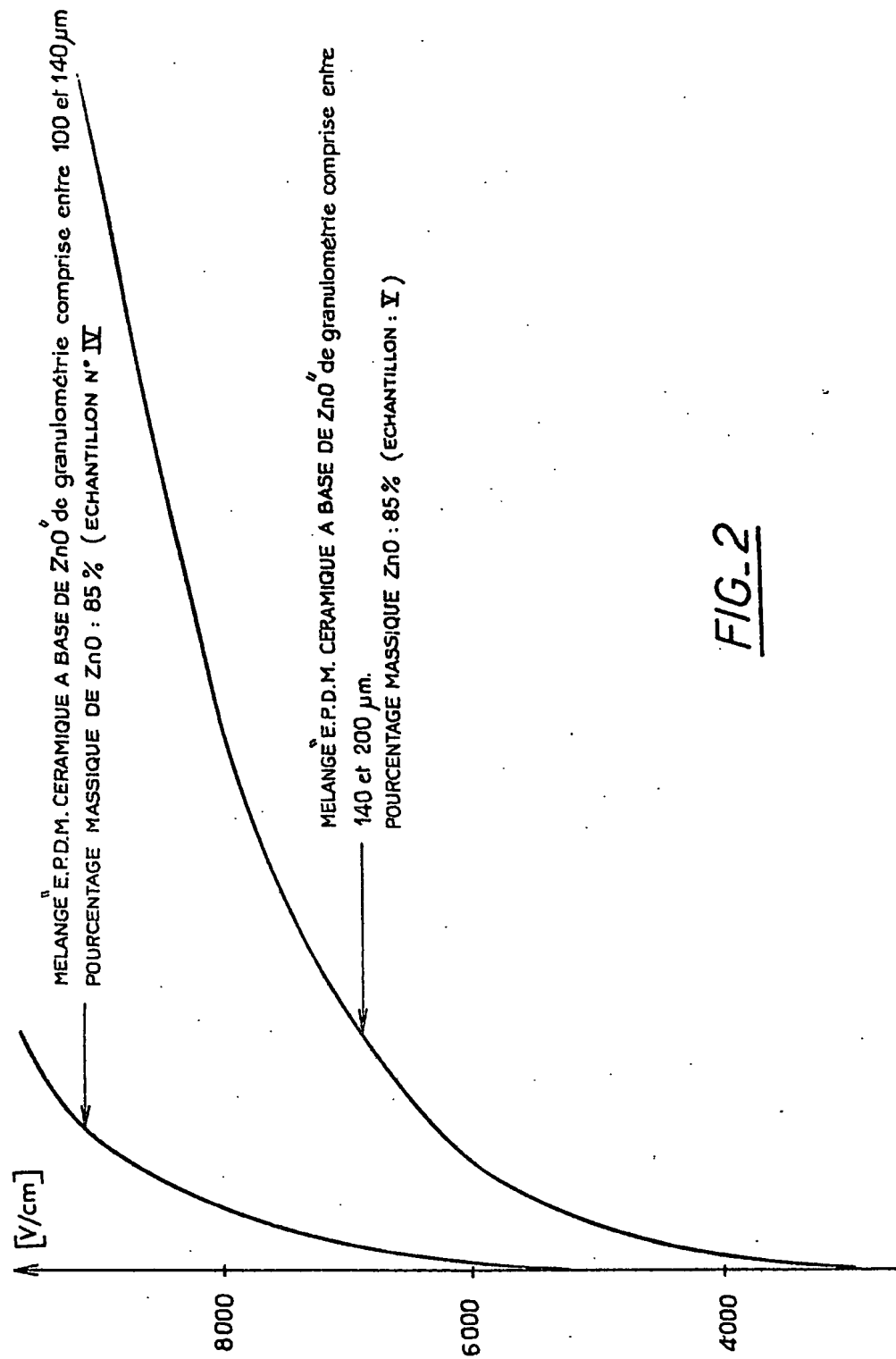
7. Un matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la céramique à l'oxyde de zinc broyée est obtenue par frittage à haute température (800°C à 1500°C).

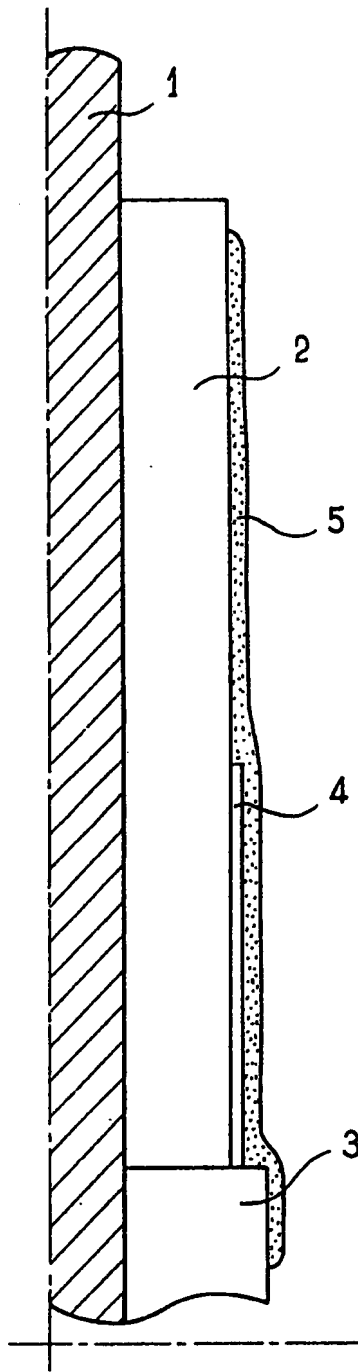
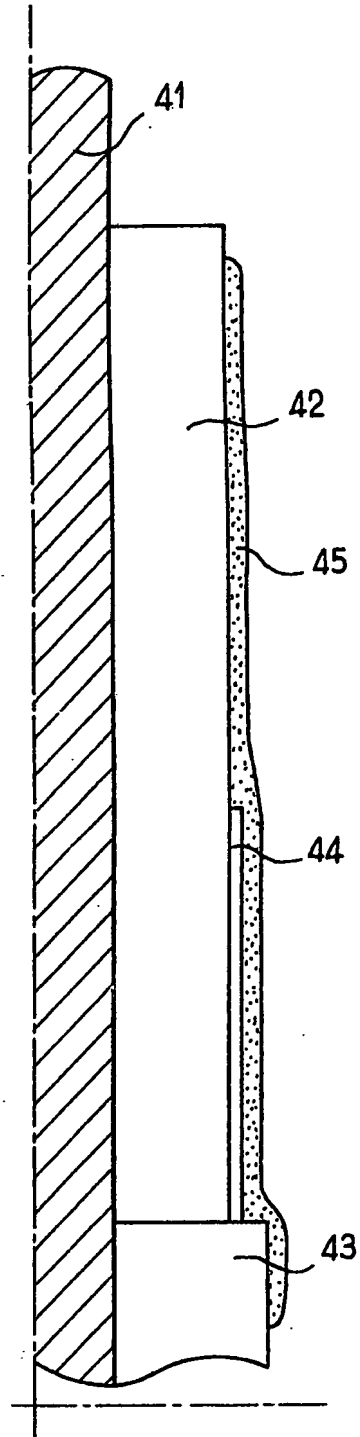
5 8. Un matériau selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la poudre de céramique à base d'oxyde de zinc est obtenue par broyage de ladite céramique à l'aide d'un broyeur planétaire à agates, puis tamisée afin d'obtenir la granulométrie choisie.

10 9. Un montage répartiteur de tension pour extrémité de câble, caractérisé en ce qu'il utilise comme résistance non linéaire un matériau malléable selon l'une des revendications 1 à 7, et en ce qu'il comprend une âme conductrice (41), une enveloppe isolante (42),
15 un écran métallique (43), un semi-conducteur externe (44) et le matériau composite à résistance non linéaire (45) appliqué sur une partie de l'écran métallique (43), sur le semi-conducteur externe (44), ainsi que sur une certaine longueur de la surface dénudée de l'enveloppe isolante (42).

20 10. Une extrémité de câble selon la revendication 8, caractérisé en ce que le matériau à résistance non linéaire (45) est recouvert, ou ne l'est pas, d'une gaine externe isolante réalisée par exemple à l'aide d'un ruban adhésif, d'une gaine rétractable à chaud ou à froid
25 ou d'une gaine élastique.

FIG. 1

FIG-2

FIG. 3FIG. 4